

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-122518

(43)Date of publication of application : 15.05.1989

(51)Int.Cl.

H01B 13/00
// B28B 1/00
H01B 12/04

(21)Application number : 62-280450

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 06.11.1987

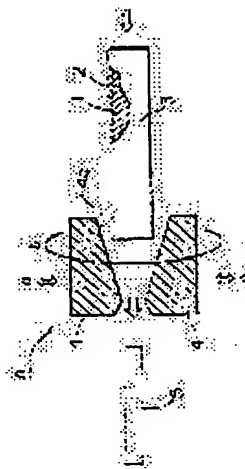
(72)Inventor : IKENO YOSHIMITSU
KONO TSUKASA
SADAKATA NOBUYUKI
SUGIMOTO MASARU
NAKAGAWA MIKIO
AOKI SHINYA
USUI TOSHIO
KUME ATSUSHI
GOTO KENJI
YAMAGUCHI TAICHI

(54) MANUFACTURE OF OXIDE SEMICONDUCTOR WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high magnetic field current density and excellent mechanical strength by forming a compressed powder molding with the theoretical density of the preset value or above and an intermediate sintered body and a sintered body with the oxide superconducting powder and the precursor powder of the oxide superconductor.

CONSTITUTION: At least one of the oxide superconducting powder and the precursor powder of the oxide superconductor is pressurized and molded to obtain a compressed powder molding with the compression density of 60% or above against the theoretical density. This molding is heated at 800W1100° C for the preset time in the oxygen atmosphere, for example, it is then gradually cooled in the intermediate heat treatment to obtain an intermediate sintered body 1 with the compression density of 70% or above against the theoretical density of zero porosity. The sintered body 1 thus manufactured is filled in a metal tube 2 to form a composite body 3. Shrink processing is applied to the composite body 3 with a rotary swaging device A to compress the sintered body 1. Shrink processing is repeated several times to compress it to the desired diameter, and the sintered body with the compression density of 90% or above against the theoretical density of zero porosity is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-122518

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)5月15日
H 01 B 13/00 HCU Z-8832-5E
B 28 B 1/00 ZAA H-6865-4G
H 01 B 12/04 ZAA 8623-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 酸化物系超電導線の製造方法

⑯ 特 願 昭62-280450

⑰ 出 願 昭62(1987)11月6日

⑱ 発 明 者	池 野 義 光	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	河 野 幸	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	定 方 伸 行	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	杉 本 優	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	中 川 三 紀 夫	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	青 木 伸 哉	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	臼 井 俊 雄	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	久 米 篤	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 出 願 人	藤倉電線株式会社	東京都江東区木場1丁目5番1号	
⑳ 代 理 人	弁理士 志賀 正武	外2名	

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物系超電導線の製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化物系超電導粉末と酸化物系超電導体の前駆体粉末の少なくとも一方を圧粉成形して理論密度が60%以上の圧密度の圧粉成形体を得、次いでこの圧粉成形体を焼結して理論密度が70%以上の圧密度の中間焼結体を得、その後この中間焼結体を圧縮し焼結して理論密度が90%以上の圧密度の焼結体を得ることを特徴とする酸化物系超電導線の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は、超電導マグネットコイルや電力輸送線等の超電導機器に用いられる超電導線の製造方法に関する。

「従来の技術」

最近に至り、常電導状態から超電導状態へ遷移

する臨界温度(T_c)が液体窒素温度以上の値を示す酸化物系の超電導材料が種々発見されている。

この種の酸化物系超電導材料は、一般式 $A-B-Cu-O$ (ただし、AはLa, Ce, Yb, Sc, Er等の周期律表第Ⅲa族元素の1種以上を示し、BはBa, Sr等の周期律表第Ⅱa族元素の1種以上を示す)で示されるものである。そして、この種の酸化物系超電導体を製造するには、前記第Ⅱa族元素を含む粉末と第Ⅱa族元素を含む粉末と酸化銅粉末とを混合して混合粉末を作製し、この混合粉末を所定の形状に成形した後に、得られた成形体に熱処理を施し、各元素を固相反応させて超電導物質を生成せしめることにより製造するようにしている。

また、前記 $A-B-C-D$ 系の超電導体を具備する超電導線を製造する方法として、従来前記混合粉末を金属管に充填するか、あるいは混合粉末に熱処理を施して得た超電導粉末を金属管に充填し、充填後にダイスなどを用いて金属管を引抜加工して所望の直径の線材を得、この線材に熱処理を施

して内部の圧粉成形体の各元素を固相反応させ、金属質の内部に超電導物質を生成させることにより超電導線を得る方法が知られている。

「発明が解決しようとする問題点」

ところで、前記超電導線の製造方法にあつては、ダイスを用いた引抜加工により金属質を縮径して混合粉末を圧粉する関係から、引抜加工に際し断線しない程度に加工を施す必要があり、よって加工率に限界を生じることから粉末の圧密度を十分に高めることができないという問題がある。そして、これにより圧密度が十分でない圧粉成形体に熱処理を施して焼結することになるため、得られた超電導線にあつては、各元素の固相反応が十分になされていない傾向があり、よって優れた臨界電流特性を有する超電導線が得られないという問題がある。

また、前述のように圧密度が十分でない圧粉成形体を焼結して超電導線を製造した場合、超電導体内部の気孔率が比較的大きいため、超電導線の曲げ強度が不足するなど、強度面での不満が大き

いという問題がある。そして、これにより前記超電導線を超電導マグネットの巻線用などとして巻胴に巻回しようとする場合、超電導線中の超電導体にクラックが入り易くなり、よって超電導特性が著しく低下する恐れを生ずる。

この発明は前記問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、焼結密度が十分に高く、よって優れた臨界電流密度を発揮するとともに高い機械強度を示す酸化物系超電導線の製造方法を提供することにある。

「問題点を解決するための手段」

この発明の酸化物系超電導線の製造方法では、酸化物系超電導粉末と酸化物系超電導体の前駆体粉末の少なくとも一方を圧粉成形して理論密度が60%以上の圧密度の圧粉成形体を得、次いでこの圧粉成形体を焼結して理論密度が70%以上の圧密度の中間焼結体を得、その後この中間焼結体を圧縮し焼結して理論密度が90%以上の圧密度の焼結体を得ることを前記問題点の解決手段とした。

-3-

以下、この発明の酸化物系超電導線の製造方法の一例を図面を利用して詳しく説明する。

まず、出発物を調製して原料粉末を得る。この出発物としては、酸化物系超電導粉末か、酸化物系超電導体の前駆体粉末が用いられ、さらにはこれらの混合物も用いられる。そして、超電導粉末を用いた場合にはその粒径等が調整されて原料粉末とされ、また前駆体粉末が用いられた場合には後述するように各材料粉末が所定比に混合され、かつ粒径等が調整されて原料粉末とされる。

ここで、前記酸化物系超電導体とは、一般式A-B-C-D系(ただしAは、Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, P, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどの周期律表第Ⅲa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、BはSr, Ba, Ca, Be, Mg, Raなどの周期律表第Ⅱa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、CはCu, Ag, Auの周期律表第Ⅰb族元素とNbのうちCuあるいはCuを含む2種以上を示し、DはO, S, Se, Te, Poなどの周期律表第Ⅵb族元素およびF, Cl, Br等の周

-4-

期律表第Ⅵb族元素のうちOあるいはOを含む2種以上を示す)として示されるものとされる。

また、酸化物系超電導体の前駆体粉末とは、前記の酸化物系超電導体を構成する元素を含む材料粉末を示すものとされ、この酸化物系超電導体の構成元素を含む材料粉末としては、周期律表第Ⅱa族元素を含む粉末と周期律表第Ⅲa族元素を含む粉末と酸化銅粉末などからなる混合粉末、あるいはこの混合粉末を仮焼した後粉碎して得た粉末、さらには前記混合粉末と仮焼粉末との混合粉末などが用いられる。そして、ここで用いられる周期律表第Ⅱa族元素粉末としては、Be, Sr, Mg, Ba, Raの各元素の炭酸塩粉末、酸化物粉末、塩化物粉末、硫化物粉末、フッ化物粉末などの化合物粉末あるいは合金粉末などがあり、なかでも粒径が3μm程度以下に調整された炭酸塩粉末が好適に用いられる。また、周期律表第Ⅲa族元素粉末としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, P, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの各元素の酸化物粉末、炭酸塩粉末、塩化物粉末、硫化物粉末、

フッ化物粉末などの化合物粉末あるいは合金粉末などが用いられ、粒径 $5\mu\text{m}$ 程度以下に調整された酸化物粉末がより好適に用いられる。さらに、酸化銅粉末としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Cu_3O_2 、 Cu_4O_3 などが用いられ、粒径 $3\mu\text{m}$ 程度以下に調整された CuO がより好適に用いられる。

なお、前記酸化物系超電導体の構成元素を含む材料粉末を所定比に混合調製して原料粉末とするには、通常各材料粉末を所定比に秤量混合する方法が取られるが、この方法に限定されるものではなく、各元素をシュウ酸塩として共沈せしめ、その沈殿物を加熱乾燥して粉末状の混合粉末とし、これを原料粉末とする共沈法を用いてもよく、その場合には各元素の混合比をより正確に調整することができる。また、前記必要な元素のアルコキシド化合物、オキシケトン化合物、シクロペンタジエニル化合物などを所定の比率で混合して混合液とし、この混合液に水を加えて加水分解などしてゾル状にするとともに、このゾル状の物質を加熱してゲル化し、このゲルをさらに加熱して固相

-7-

かなる方法でも使用可能である。また、仮焼処理と粉砕処理と圧粉処理などからなる一連の工程を1回以上繰り返して行っても差し支えない。ここで、前記仮焼処理は、混合粉末中に炭酸塩や炭素などの不純物が含まれている場合に、後工程の熱処理時に不要ガスが発生することを阻止するためなどの処理とされる。

次いで、前記棒状の成形体を酸素雰囲気中において $800\sim 1100^\circ\text{C}$ で $1\sim 100$ 時間加熱するとともに、加熱後に徐冷する中間熱処理を行い、気孔率ゼロの理論密度に対し 70% 以上、好ましくは 85% 近くの圧密度を有する棒状の中間焼結体を得る。ここで、中間焼結体の圧密度を 70% 以上としたが、 70% 未満になると、後述するロータリースウェーjing装置による縮径加工を行っても十分な圧密度が得られず、よって所望する特性を備えた超電導線を作製することが困難となるからである。

次いで、第1図に示すように前述の如く作製された中間焼結体1を金属製の管体2に充填して複

合体3とするゾルゲル法を適用してもよい。

次に、前記原料粉末を $500\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で $1\sim 100$ 時間、必要回数加熱して仮焼する。この仮焼処理が終了したならば、仮焼物をさらに粉砕して粒径を揃え、ラバープレス法などの静水圧加圧法により棒状に圧粉成形し、圧密度が気孔率ゼロの理論密度に対し 60% 以上、好ましくは 70% 近くの圧粉成形体を得る。ここで、圧粉成形体の圧密度を 60% 以上としたが、 60% 未満になると、後述する焼結工程において得られる中間焼結体の圧密度が十分なものとならず、よって所望する特性を備えた超電導線を作製することが困難となるからである。

また、この場合に成形圧力は、仮焼物の種類、目的の圧密度などに応じて定められるが、通常は $1.5\sim 10\text{ton}/\text{cm}^2$ 程度の範囲で定められる。なお、ここで行う粉砕物の圧粉法は、前述の方法に限るものではなく、前記粉砕物を所望の圧密度の圧粉成形体に加圧成形できる方法であれば、い

-8-

合体3を作成する。前記管体2は、 Cu 、 Ag 、 Al あるいはこれらの合金、またはステンレスなどの金属材料から形成されている。なお、管体2の構成材料は塑性加工可能なものであれば金属材料に限らないが、熱処理時に中間焼結体1から酸素を奪わないような非酸化性の材料を選択する必要がある。したがって貴金属あるいは貴金属を含有する合金などが好適に用いられ、さらには管体の内周面に非酸化性の材料からなる被覆層を形成したものも使用される。

次いで、第1図に示したロータリースウェーjing装置Aにより前記複合体3に縮径加工を施し、管体2を介して中間焼結体1を圧縮する。ここで、前記ロータリースウェーjing装置Aは、図示略の駆動装置によって移動自在に設けられた複数のダイス4を備えてなるものである。これらダイス4は、複合体3をその長さ方向に移動させる際の移動空間の周囲に、この移動空間を囲むように設けられたもので、前記移動空間と直角な方向(第1図に示す矢印a方向)に移動自在に、かつ、移

動空間の周回り方向(第1図に示す矢印 b 方向)に回転自在に保持されている。また、各ダイス4の内面には、前記複合体3を縮径加工するためのテーパ面4aが形成されていて、各ダイス4のテーパ面4aで囲む間隙が先窄まり状となるようになっている。

このようなロータリースウェーjing装置Aにより前記複合体3を縮径するには、装置Aを作動させるとともに、第1図に示すように複合体3の一端をダイス4…の間隙に押し込む。ここで、前記ダイス4…は第1図の矢印 a 方向に所定間隔往復移動しつつ回転しているため、複合体3は一端側から順次鍛造されて縮径され、第1図中2点鎖線に示す線径まで縮径されて線材5が得られる。この縮径加工にあつては、回転しつつ往復運動する複数のダイス4によって複合体3を鍛造しつつ縮径するため、縮径加工中の複合体3に断線をもたらすことなく大きな加工率で縮径加工することができ、さらに中間焼結体1を圧縮して高度に圧密化することができる。

-11-

のアルカリを、さらにステンレスを用いた場合には王水を用い、これにより金属シースを溶解して線材5から除去し、中間焼結体1を露出せしめる。そして、このような除去操作の後には、速やかに中間焼結体1を水洗するか、あるいは中和処理を施した後水洗するのが、作製する超電導体への不純物の混入を防止するとともに、作業上設備等の腐食を防止するうえで望ましい。なお、このような化成処理に用いられる処理液としては前記種類に限られることなく、金属シースに材質に応じて例えば塩酸、硫酸、リン酸などや、これらの希釈液などが適宜使用される。

また、前記金属シースの除去には、切削加工法を用いる方法も考えられるが、中間焼結体1が細径の場合、この切削加工法を用いると除去操作時に中間焼結体1が断線してしまうなどの不都合を生じるおそれがあるため、この例では、中間焼結体1に前述の不都合が生じにくい化成処理法を採用した。しかし、折曲のおそれが少ない場合には、切削加工を行って金属シースを除去しても差し支

えなく、さらには切削加工で金属シースを除去する方法と金属シースを化学的に除去する方法を併用しても良い。

次に、このように露出せしめられた中間焼結体1を加熱して焼結処理を施し、この中間焼結体1を酸化物系超電導体とするとともに、気孔率ゼロの理論密度に対し90%以上、好ましくは95%近くの圧密度を有する焼結体とする。ここで、得られる焼結体の圧密度が90%未満であると、酸化物系超電導体としての臨界電流密度の向上効果が十分でなく、さらには機械的強度も十分でないなどの理由により、本発明によって得られる超電導体(超電導線)としては不適なものとなる。

そして、前記焼結処理の条件としては、酸素雰囲気中にて800~1100℃で1~100時間程度加熱し、その後50~500℃/H程度の冷却速度で徐冷するものとされる。なおここで、徐冷処理の途中に400~600℃の温度範囲で所定時間保持する処理を行い、酸化物系超電導体の結晶構造が正方晶から斜方晶に変態することを促

-12-

えなく、さらには切削加工で金属シースを除去する方法と金属シースを化学的に除去する方法を併用しても良い。

次に、このように露出せしめられた中間焼結体1を加熱して焼結処理を施し、この中間焼結体1を酸化物系超電導体とするとともに、気孔率ゼロの理論密度に対し90%以上、好ましくは95%近くの圧密度を有する焼結体とする。ここで、得られる焼結体の圧密度が90%未満であると、酸化物系超電導体としての臨界電流密度の向上効果が十分でなく、さらには機械的強度も十分でないなどの理由により、本発明によって得られる超電導体(超電導線)としては不適なものとなる。

そして、前記焼結処理の条件としては、酸素雰囲気中にて800~1100℃で1~100時間程度加熱し、その後50~500℃/H程度の冷却速度で徐冷するものとされる。なおここで、徐冷処理の途中に400~600℃の温度範囲で所定時間保持する処理を行い、酸化物系超電導体の結晶構造が正方晶から斜方晶に変態することを促

進するようにしても良い。

このような焼結処理により、上記中間焼結体中の各構成元素どうしが互いに十分固相反応を起こすとともに、中間焼結体の表面が露出せしめられていることによってこの表面全体から中間焼結体内部に酸素が効率よく拡散され、これにより中間焼結体は、その全長に亘って良好な結晶構造を有し、よって均一な超電導特性を示す超電導線となる。また、超電導体とされた焼結体が90%以上の圧密度を有していることから、全体として高い臨界電流密度を示すとともに、機械的強度にも優れた酸化物系超電導線が得られる。

なお、このような酸化物系超電導線には、必要に応じコーティング処理を施して保護コート層を形成してもよい。この保護コート層の形成材料としては、例えば銅、鉛等の低融点金属、あるいは半田等の合金などが好適に用いられる。そして、この保護コート層の形成方法としては、例えば電気メッキ、溶融メッキ、半田メッキなどの方法が好適に用いられる。また、他の方法として、前記

低融点金属の粉末あるいは前記合金粉末を酸化物系超電導線の表面に所定の厚さで付着させた後、前記粉末を焼結させる方法も用いることができる。このようにして保護コート層を形成すれば、酸化物系超電導線の良好な超電導特性を長期間に亘って安定化させることが可能となる。

このような超電導線の製造方法によれば、圧密度60%以上とした圧粉成形体を鍛造法による縮径加工により十分に圧縮して圧密度70%以上の中間焼結体とし、さらにこの中間焼結体を焼結せしめて圧密度が90%以上の焼結体とするため、得られた超電導線は圧密度が高く、気孔率が低く、機械強度も高いものとなる。したがって、この超電導線は、その全長に亘って良好な結晶構造を示すとともに均一な超電導特性を呈し、よって高い臨界電流密度を示すとともに優れた機械的強度を示すものとなる。そして、これにより前記超電導線は、例えば超電導マグネット用の巻線とした場合でもクラックを生じることなく巻回することができるものとなる。

-15-

「実施例」

純度99.9%以上で粒径 $4\mu\text{m}$ の Y_2O_3 粉末と、同じく純度99.9%以上で粒径 $1\mu\text{m}$ の BaCO_3 粉末および CuO 粉末を、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ (モル比)となるように秤量し混合して原料粉末を得るとともに、この原料粉末を酸素気流中において900℃で24時間加熱する仮焼処理を行った。

次に、この仮焼物を粉砕して粉末を得、この粉末をラバープレス法により $2500\text{Kg}/\text{cm}^2$ の成形圧で圧粉し、圧密度約62%の圧粉成形体を得た。

次いで、この圧粉成形体を酸素気流中において900℃で24時間加熱し、その後徐冷して $\text{Y}-\text{Ba}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 5$)の組成からなり、圧密度約72%の丸棒状の中間焼結体を得た。

次いで、前記中間焼結体を外径10mm、内径7mmの鍛製の管体に充填して複合体とし、さらにこの複合体をロータリースウェーjing装置により冷間で鍛造しつつ段階的に縮径加工を施して外径

-16-

1.5mmの線材とした。なお、複合体を段階的に縮径するにあたっては、ダイス間の空隙が異なるダイスを複数用意し、1パスの断面減少率を約20%に設定するとともに加工速度を1mm/分とし、複数回鍛造操作を行って縮径加工を施した。

以上の加工においては、所望する線径に至るまで断線などのトラブルを生じることなく加工することができた。

次いで、この線材を硝酸中に含浸させて銀製のシースを溶解除去し、圧縮され小径となった中間焼結体を露出させ、さらにこの中間焼結体を酸素気流中にて890℃で17時間加熱焼結し、圧密度約92%の焼結体を得た。

その後、この焼結体を1000℃/H程度で室温まで徐冷し、中間焼結体の全長に亘って酸化物系超電導体を生成させ、超電導線を得た。

このようにして製造された酸化物系超電導線は、

臨界温度 91K
 臨界電流密度 約 $11000\text{A}/\text{cm}^2$
 (77Kにおいて)

を示した。

これに対し、原料粉末を圧粉して圧密度を理論密度の50%、55%に設定した圧粉成形体(比較例1、2)を作製した。これらの圧粉成形体を前記実施例と同様にそれぞれ中間焼結体とし、さらに複合体とした後、ロータリースウェーjing装置により鍛造し縮径した。次いで、縮径して得られた線材の金属シースを溶解除去して中間焼結体を露出させた後、この中間焼結体に前記実施例と同一条件で熱処理を施して酸化物系超電導線を得た。

これら酸化物系超電導線の焼結密度(圧密度)と臨界電流密度を以下の第1表に示す。

第1表

	焼結密度 (%)	臨界電流密度 (A/cm ²)
比較例1	80	200
比較例2	85	500

前記実施例の試料と前記第1表の試料の比較か

-19-

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一例を示す図であって、縮径加工状態を説明するための側断面図である。

- 1……中間焼結体、2……管体、3……複合体、
4……ダイス、5……線材、
A……ロータリースウェーjing装置。

出願人 藤倉電線株式会社

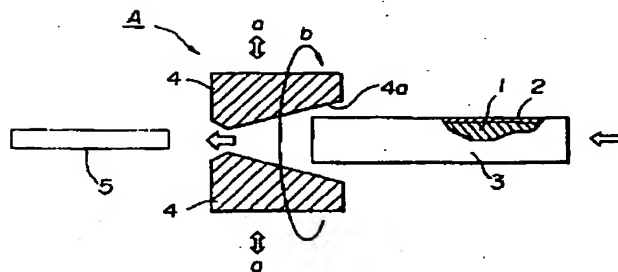
ら、本発明による超電導線は機械強度が高く臨界電流密度も優れていることが明らかとなった。

「発明の効果」

以上説明したように、この発明の酸化物系超電導線の製造方法は、酸化物系超電導粉末と酸化物系超電導体の前駆体粉末の少なくとも一方を圧粉成形して理論密度が60%以上の圧密度の圧粉成形体を得、次いでこの圧粉成形体を焼結して理論密度が70%以上の圧密度の中間焼結体を得、その後この中間焼結体を圧縮し焼結して理論密度が90%以上の圧密度の焼結体を得るものであるから、得られた超電導線は、その全長に亘って良好な結晶構造を示すとともに均一な超電導特性を呈し、よって高い臨界電流密度を示すとともに優れた機械強度を示すものとなる。そして、これにより前記超電導線は、例えば超電導マグネット用の巻線とした場合でもクラックを生じることなく巻回することができるなど、線材として優れた特性を示すものとなり、よって各種超電導機器に適用可能なものとなる。

-20-

第1図



第1頁の続き

②発明者	後藤	謙次	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
②発明者	山口	太一	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内